

Abstract not available for JP59066877

Abstract of corresponding document: U34515821

Calcined silica gels have been prepared and found to have improved properties for clarification of beers to prevent or reduce haze formation. The calcined silica gels are defined in terms of their physical properties and also in respect of the surface silanol groupings in terms of the infra-red spectrum peaks.

④ 日本国特許庁 (J P)

④ 特許出願公告

④ 特 許 公 報 (B 2) 昭 63-38188

④ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公告 昭和63年(1988)7月28日

C 12 H 1/02

6946-4B

発明の数 1 (全 5 頁)

④ 発明の名称 ビールを処理する方法

④ 特 願 昭58-165844

④ 公 開 昭59-56877

④ 出 願 昭58(1983)9月8日

④ 昭59(1984)4月16日

優先権主張 ④ 1982年9月8日 ④ イギリス (GB) ④ 8225651

④ 発 明 者 ブライアン・ハワー  
ド・アームステッド

イギリス国チェンヤー・ヘール・メルローズ・グレスセン  
ト16

④ 発 明 者 ジェームス・フィリップ  
ブ・クイン

イギリス国マーセイサイド・ウイアラル・ブレントン・カ  
ンバーランド・アベニュー34

④ 出 願 人 ユニリーバー・ナーム  
ローゼ・ベンノートシ  
ヤープ

オランダ国ロッテルダム・バージミースターズ・ヤコブブ  
レーン1

④ 代 理 人 弁理士 浅 村 晴 外 2 名

審 査 官 高 木 茂 樹

1

④ 特許請求の範囲

1 100 ml/g から 450 ml/g までの範囲の表面積、少なくとも 0.66 cc/g の細孔容積、及び 100 Å よりも大きい平均細孔直径があり、且つ赤外線スペクトルには 3760 cm<sup>-1</sup> にピークがあつて、単一表面シラノール基の存在を示し、1890 cm<sup>-1</sup> での吸光指数に対する 3760 cm<sup>-1</sup> での吸光指数の比率では、2.2 よりも大きい数を示す、焼成したシリカ・キセロゲルとビールを接触させ、且つシリカをビールから分離することから成ることを特徴とする、ビールを処理する方法。

2 焼成したシリカ・キセロゲルの粒度が 5 μ から 30 μ までの範囲にあることを特徴とする、上記第 1 項に記載の方法。

3 焼成したシリカ・キセロゲルのソーダ含有量が Na<sub>2</sub>O 0.5 重量% よりも少ないことを特徴とする、上記第 1 項又は第 2 項に記載の方法。

4 ソーダ含有量が Na<sub>2</sub>O 0.03 重量% よりも少ないことを特徴とする、上記第 3 項に記載の方法。

5 焼成温度が 450°C から 750°C までの範囲にあることを特徴とする、上記第 1 項、第 2 項、第 3 項、又は第 4 項に記載の方法。

6 1890 cm<sup>-1</sup> での吸光指数に対する 3760 cm<sup>-1</sup> での

2

吸光指数の比率が 3.0 よりも大きい数であることを特徴とする、上記第 1 項から第 5 項までのいずれかの項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は焼成シリカ及びビール清澄法に関するものである。

更に詳細には、本発明は、ある種の焼成シリカ・ゲルの製造、及びビール清澄法に関するものである。

10 ビールから曇りを除去する際のシリカの使用に関しては、多年にわたつて多数の提案が行われた。例えば英国特許第 838153 号明細書はビール清澄のときの厳密に規定されたシリカ・キセロゲルの使用に関するものである。英国特許第 881715 号明細書では、更に粒度に関する制限をして、むしろもつと広い範囲のシリカ・キセロゲルを包含している。英国特許第 1279250 号明細書では、ビールの清澄に表面積の非常に広いキセロゲルの使用を開示している。英国特許第 1105818 号明細書は、ビールの清澄での沈殿二酸化ケイ素の使用に関するものであり、且つ又適切な沈殿二酸化ケイ素の製造方法をも開示している。英国特許第 1215928 号明細書では、初めてビールの清澄でのシリカ・

ヒドロゲルの工業的な使用を開示し、且つ先に使用した物質に関する、ある種の利点を示している。英国特許第1342102号明細書では、更に一般に収着剤の製造を、更に明細には、クリソタイル・アスベストを酸で処理し、得られる生成物を洗浄し、乾燥し、且つ粉砕して、遊離シラノール基を十分に持っている吸収剤シリカ/マグネシア組成物を生成することによる収着剤の製造を扱っている。

しかしながら、今では先行技術によるこれらの物質をある種のビールについて、ある種の清澄化方法で使用する場合に、結果は、これまでの改良の結果として、曇り除去方法から期待される基準を高めてきた工業にとつて、まだ全く十分ではないことを確認した。

例えば、高密度のラガーを処理していて、貯蔵寿命の長いことが必要な場合には、入手することのできるシリカ清澄化剤では、この改良を必ずしも常に達成することができるとは限らない。同様に、タンク内でシリカ清澄化剤を混合し、シリカをビールから沈降させることによつてビールを処理しようとする場合には、ビールをシリカ清澄化剤でコーティングしてある装置を流通させることによるよりも、結果は必ずしも常に使用者にとつて十分になるとは限らなかった。指摘された更に別の欠点は、ある種のビールで低温殺菌後に曇りが認められたことである。これは、ビールを公知の清澄化剤で処理し、且つ低温殺菌した後の貯蔵中に起こり、且つこの独特の曇りを公知のシリカ物質で吸収させるのは、おぼつかないことが化学分析で見いだされた。

この度、独特のシリカ・キセロゲルを調定し、且つこれに注意深く制御した焼成を施すことによつて、表面には高割合の単一シラノール基があり、ある種のビールの処理に有効な、ある形態のシリカ・キセロゲルを製造することができることを見いだした。

従つて、本発明では、 $100\text{ ml/g}$  から  $450\text{ ml/g}$  の範囲の表面積、少なくとも  $0.08\text{ cc/g}$  の細孔容

積、及び  $100\text{ Å}$  よりも大きい平均細孔直径 (MPD) があり、且つ赤外線スペクトルでは、 $3760\text{ cm}^{-1}$  にピークがあつて、単一表面シラノール基の存在を示し、 $1830\text{ cm}^{-1}$  での吸光指数に対する  $3760\text{ cm}^{-1}$  での吸光指数の比率が2.2よりも大きな数を示す。焼成したキセロゲルとビールを接触させ、且つシリカをビールから分離することから成るビールの処理方法を提供するものである。

焼成条件は、遊離シラノールの生成、及びシリカ・キセロゲルに過度の高温を施す場合に、これらの構造の起こりうる損失に関して臨界的であることは明白である。シリカ業界では、耐熱性構造を確保するには、シリカのソーダ含有量を最小限にするべきことは周知であり、且つ本発明の好ましい形態では、ソーダ含有量は  $\text{Na}_2\text{O}$  0.5重量%よりも少なくするが、0.03重量%よりも少ないのが好ましい。本発明で提供する焼成ゲルを製造するのに好ましい焼成温度は  $450^\circ\text{C}$  から  $750^\circ\text{C}$  までの範囲であるが、しかし焼成工程中に注意深い制御をすれば、もつと高い温度を使用することができることは明白である。

英国特許第1342102号明細書では、熱処理に好ましい温度範囲は  $240^\circ\text{C}$  から  $270^\circ\text{C}$  までであり、且つ過度の温度で熱処理を行う場合には、仕上がった製品の吸収能力が低下することを特に記載してあることに注目するべきである。高温ではシラノール基の縮合のためにシロキサン基の生成が予想され、従つて吸収用の活性中心を減じることを示唆している。

これを製造するのに必要なむしろ複雑な方法にかんがみて、多くの公知の形態のシリカを基質とするビール清澄用物質よりも製造に費用がかかるが、扱いにくいビールに関するこれらの顕著な利点にかんがみれば、これがビールの清澄にとつて有効な物質の範囲に存在していることは言うまでもないことである。

本研究の過程中に、四種類のキセロゲルの試料を使用し、 $120^\circ\text{C}$  で乾燥し、 $950^\circ\text{C}$  までの高温で6時間焼成した、この結果を下記の第1表に示す。

第 1 表  
種々の温度で焼成したシリカの表面の特性

	強熱減量 (%) <sup>*</sup>	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (cc/g)	MPD (AU)	吸光指数 比
キセロゲル 1					
120℃で乾燥	8.27	725	0.46	25	1.26
550℃で焼成	4.68	592	0.36	26	—
750℃で焼成	2.51	420	0.23	22	—
キセロゲル 2					
120℃で乾燥	5.06	669	1.02	61	2.3
550℃で焼成	3.06	409	1.10	108	4.7
750℃で焼成	1.34	131	0.68	208	0.63
950℃で焼成	0.18	5	0.06	480	0
キセロゲル 3					
120℃で乾燥	3.93	312	1.24	159	1.91
550℃で焼成	2.95	282	1.52	216	3.20
750℃で焼成	1.52	216	1.41	261	3.10
950℃で焼成	0.65	49	0.10	62	0.49
キセロゲル 4					
120℃で乾燥	4.56	338	1.67	198	1.91
550℃で焼成	2.64	287	1.71	238	3.20
750℃で焼成	1.63	262	1.76	272	3.10
950℃で焼成	0.59	213	0.30	56	0.49
エアロシル 煙霧シリカ	2.29	300			3.15

\* 120℃で予備乾燥してから、強熱損失は1100℃で行った。

平均細孔直径 (MPD) は、下記の方程式

$$40000 \times \frac{PV(cc/g)}{SA(m^2/g)} = MPD(AU)$$

に従って、細孔容積及び表面積のデータから計算する。

30 乾燥し、且つ焼成したキセロゲルの試料を採取し、且つ使用して、標準ラガー200ml部、及び高密度ラガー試料 3 1/2ℓをビール 1ℓ/gの投与割合で処理した。接触時間を24時間にした。これらの実験結果を下記の第2表に示す。

第 2 表  
標準ラガー及び高密度ラガーのキセロゲル処理についてのSASPLデータ

		標準ラガー SASPL△ml *24時間	高密度ラガー SASPL△ml *24時間
キセロゲル 1	120℃	0.8	0.6
	550℃	0.2	0.3
	750℃	0.1	0.1

		標準ラガー SASPL $\Delta$ ml *24時間	高密度ラガー SASPL $\Delta$ ml *24時間
	950°C	—	—
キセロゲル2	120°C	1.6	2.1
	550°C	2.3	2.3
	750°C	1.3	1.3
	950°C	—	0.1
キセロゲル3	120°C	1.6	1.9
	550°C	2.3	2.3
	750°C	2.8	2.5
	950°C	—	0.5
キセロゲル4	120°C	1.9	1.7
	550°C	2.7	2.1
	750°C	2.6	2.3
	950°C	—	0.1
「ヒドロゲル40」英特許第1215928号明細書の第2表		1.8	1.5

\* シリカ/ビール接触時間

高密度のラガーの別の試料で、550°Cで焼成したキセロゲル4、及び英特許第1215928号明細書のヒドロゲルの有効性の更に詳細な比較を行う、且つ処理したビールを瓶詰めにし、加熱/冷却の反覆を行つて、曇りの発生を促進し、従つてビールのコロイド安定性の評価を行つた。この研究の詳細を下記の第3表に示す。

第 3 表  
ビールの安定化試験についての解析データ

処 理	投与率 (g/l)	SASPL ( $\Delta$ ml)	酸化ポリフェノール (ヘルム曇り単位)	ビール安定性 (SEBC単位についての週)	HRV (秒)
対照ビール	—	—	172	0.8	139
ヒドロゲル	1.0	1.9	84	3.1	129
キセロゲル4/550°C	0.5	1.5	88	2.8	128
キセロゲル4/550°C	1.0	2.2	62	5.0	123

第3表についての注

(i) SASPL—飽和硫酸アンモニウム沈殿限度

 $\Delta$ mlSASPLは未処理の対照ビールについての濁り度限度とシリカ処理したビールについての限度との差である。

(ii) 酸化性ポリフェノール

タンパク質曇りを誘発するビール中のポリフェノールを過酸化水素及びベルオキシダーゼで酸化し、生じた曇り(ヘルム[Helms]単位で検定してある曇り計で測定した)

(5)

特公 昭 63-38188

9

10

は、酸化したポリフェノールが硫酸シンコニンと反応すれば、存在する酸化性ポリフェノールの程度を示す。

参考文献：シー・シー・トンブソン、イー・フォアワード・ジェー・インスト・ブリューイング (C. C. Thompson, E. Forward J Inst Brewing) 1969年、37ページ。

(iii) ビールの安定性

各処理ごと瓶4本のビールを0℃で24時間冷却し、最初の冷却曇りを測定した。続いて7日間37℃に保つてから0℃に24時間保つて、再び冷却曇りを測定した。冷却曇りが8EBC単位に達するまで、この反覆を繰り返した。ビールの冷却曇りを5EBC単位の水準にするのに必要な37℃での貯蔵時間がビールの安定性判定の規準になる。

(iv) HRV-上郎保持値

これはルデイン法 (Rudin method) を使用して測定した泡の安定性の測定標準である。